

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 238 085 B1

⑩ DE 37 83 381 T 2

⑤1 Int. Cl. 5:
C 23 C 16/26

②1	Deutsches Aktenzeichen:	37 83 381.2
⑥6	Europäisches Aktenzeichen:	87 104 037.4
⑥6	Europäischer Anmeldetag:	19. 3. 87
⑧7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	23. 9. 87
⑧7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	7. 1. 93
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	6. 5. 93

BEST AVAILABLE COPY

DE 37 83 381 T 2

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
20.03.86 US 841917

⑦3 Patentinhaber:
The Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn., US

⑦4 Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;
Klitzsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
DE, GB, NL

⑦2 Erfinder:
Venkataramanan, N., Brookfield Center, CT 06805,
US; Zarowin, Charles B., Rowayton Connecticut, US

⑤4 Diamantartige Kohlenstoffschichten und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 37 83 381 T 2

87 104 037.4

Diamantartige Kohlenstoffschichten und Verfahren zu ihrer
Herstellung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft verbesserte diamantartige Kohlenstofffilme und ein plasmaunterstütztes chemisches Dampftransportverfahren (PACVT) zur Herstellung derartig verbesserter Filme.

Hintergrund der Erfindung

Auf optischen und mikroelektronischen Gebieten leiden viele derzeitig verfügbare Beschichtungen unter verschiedenen Nachteilen und unvereinbaren Eigenschaften. Unter den Nachteilen können zum Beispiel niedrige Durchschlagfestigkeit, schlechte physikalische Haltbarkeit, schlechte Durchsichtigkeit oder eine sehr enge Bandlücke der Transparenz, Feuchteabsorption, unzureichende chemische Widerstandsfähigkeit und dergleichen angeführt werden.

In letzter Zeit wurde bei derartigen optischen und mikroelektronischen Anwendungen ein merkliches Interesse für diamantartige Kohlenstofffilme entwickelt, aufgrund ihrer in einiger Hinsicht wünschenswerteren, auf die Heterophasenstruktur der Filme zurückführbaren Eigenschaften.

Unter den sehr wünschenswerten und brauchbaren Eigenschaften, von denen erwartet wird, daß diamantartige Kohlenstofffilme sie besitzen, können zum Beispiel angeführt werden: hohe Transparenz im Wellenlängenbereich von ultraviolett, visuellem und infrarotem Licht, Brechungsindex und Härte, die jene vom Diamanten erreichen, starke Haftung auf Substraten, hohe Durchschlagfestigkeit und chemische Inertheit. Bislang wiesen nach unserem Wissen diamantartige Kohlenstofffilme nur einige von diesen Eigenschaften gleichzeitig auf.

Es wurde erkannt, daß diamantartige Kohlenstofffilme aufwachsen, wenn Kohlenstoff in einem Niedertemperaturplasma abgeschieden wird, wobei gleichzeitig hohe Drucke und Temperaturen, die zur Bildung der diamantähnlichen Struktur erforderlich sind, durch Stoßvorgänge von hoch kinetisch energetischen Teilchen mit einer Substratoberfläche erreicht werden. Früher wurden diamantartige Kohlenstofffilme durch HF-Sputtering, "ion plating"- und "Plasmazerfall"-Verfahren hergestellt. Die meisten der Bedingungen für das Aufwachsen des Films und die erhaltenen Filme sind jedoch aufgrund unzureichenden Verständnisses der die Ionenenergie bestimmenden Faktoren nicht gut ausgebildet. Im Ergebnis war man weder in der Lage, einen diamantartigen Kohlenstofffilm mit bestimmten Eigenschaften und Charakteristiken auf einer reproduzierbaren Grundlage herzustellen, noch war es möglich, diamantartige Kohlenstofffilme herzustellen, die die meisten der vorstehend genannten, wünschenswerten Eigenschaften und Charakteristiken aufwiesen.

Früher wurden Plasmazerfallsreaktionen unter Anwendung eines Kohlenwasserstoffproduktgases wie Methan, Ethan, Propan und Isobutan als Kohlenstoffquelle durchgeführt. Bei solchen Plasmazerfallsverfahren muß jedoch der Sättigungspartialdruck des Produkts (d.h. seine Gleichgewichtskonzentration in der Nähe des abgeschiedenen Films) merklich überschritten werden, um die Abscheidungsreaktion voranzutreiben. Die Risiken sind jedoch unerwünschte homogene Zersetzung des Produktgases zu Kohlenstoff und/oder anderen nichtflüchtigen Spezies im Reaktorraum, potentiell dazu führend, daß Kohlenstoff auf die Oberfläche des Substrats abregnet, anstatt in gewünschter Weise auf der Substratoberfläche heterogen aufzuwachsen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit führt dies zu weicheeren amorphen Filmen mit mehr Einschlüssen und schlechter Haftung.

Es ist daher sehr wünschenswert, daß ein Verfahren verfügbar ist, wodurch diamantartige Kohlenstofffilme ohne diese Nachteile hergestellt werden. Es ist gleichfalls wünschenswert, daß ein verbessertes Verfahren zum Abscheiden diamantartiger Kohlenstofffilme bereitgestellt wird, mit dem

man diamantartige Kohlenstofffilme mit verbesserten und gleichförmigeren Eigenschaften und Charakteristiken erzeugt. Es ist auch höchst wünschenswert, daß ein Verfahren bereitgestellt wird, bei dem ungewolltes homogenes Erzeugen von Kohlenstoff im Reaktor vermieden oder wesentlich unterbunden wird.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 zeigt eine Kurve von Transportgeschwindigkeiten gegen den Speisegasfluß eines PACVT-Systems für Oberflächen mit unterschiedlichen chemischen Potentialdifferenzen.

Fig. 2 ist ein Teildraufsicht-Schnittdiagramm der Anlage für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 3 ist die vergrößert dargestellte Draufsicht längs der Linie 2-2 in Fig. 2.

Fig. 4 ist eine Vergleichskurve des optischen Absorptionsspektrums eines KBr-Substrates mit und ohne einen erfindungsgemäß hergestellten diamantartigen Kohlenstofffilm.

Zusammenfassung der Erfindung

Es wurde nun gefunden, daß diamantartige Kohlenstofffilme durch Abscheiden solcher Filme auf von einer Elektrode getragenen Substraten, unter Verwendung eines plasmaunterstützten chemischen Dampftransportverfahrens (PACVT) bereitgestellt werden können, bei dem Wasserstoff als Reaktionsprozeßspeisegas angewendet wird und durch eine geeignete poröse Graphitelektrode in einen Reaktorraum festgelegter Plasmageometrie in einer Weise eingeführt wird, daß Ionenenergien von 10 bis 100 eV erzeugt werden, von denen man annimmt, daß sie erforderlich sind, um den Wechsel von der graphitischen zur diamantartigen Phase zu erreichen.

Bei diesem PACVT-Verfahren reagiert Wasserstoff mit festem Kohlenstoff an der Graphitelektrodenoberfläche unter Herstellung eines flüchtigen Kohlenwasserstoffreaktionsproduktes, das dann aus der Graphitquelle, an der es erzeugt

wurde, zum Substrat transportiert wird, auf dem es als elementarer Kohlenstoff unter Herstellung des diamantartigen Kohlenstofffilms in umgekehrter heterogener chemischer Reaktion abgeschieden wird. Das hat den Vorteil, daß nur der für das Vorantreiben der heterogenen chemischen Abscheidung erforderliche Partialdruck der flüchtigen Produktverbindung erzeugt wird, im Gegensatz zum gesättigten Partialdruck dieses Produkts bei herkömmlichen Plasmazerfallsverfahren. Dies ist insbesondere vorteilhaft, um ungewünschte homogene Zersetzungen von Kohlenstoff und anderen nichtflüchtigen Spezies zu vermeiden, die unter Erhalt eines unerwünscht amorphen Filmes auf die Substratoberfläche abregnen können.

Beim plasmaunterstützten PACVT-Verfahren führt die Oberflächen-Ionen-Bombardement-Energie zu einer katalytischen Steigerung der die Abscheidung hervorrufenden heterogenen chemischen Transportreaktion. Dieses PACVT-Verfahren erlaubt auch die Erzeugung eines solchen Films an einem Punkt in dessen Phasendiagramm (p,T), bei dem die metastabile diamantartige Phase auftritt, ohne durch (eine) instabile Zwischenproduktphase(n) zu führen, was sonst die Bildung des diamantartigen Films verhindern kann.

Beschreibung der Erfindung im einzelnen

Der theoretische Hintergrund für das Betreiben von PACVT-Verfahren wurde bei C.B. Zarowin, J. Appl. Phys. 57 (3), 929 (1985) und C.B. Zarowin, J. Vac. Sci. Technol. A2 (4), 1537 (1984) gefunden.

Fig. 1 ist eine Kurve der Transport-(Abscheidung/Ätzen)-Geschwindigkeit gegen die Fließgeschwindigkeit für Oberflächen mit positiver (Linie a), Null (Linie b) und negativer (Linie c) chemischer Potentialdifferenz. Das erfindungsgemäße PACVT-Verfahren ist ein Verfahren mit negativer chemischer Potentialdifferenz zwischen Oberflächen. Daher wird erwartet, daß das Verfahren einen Fluß gemäß Linie c von Fig. 1 zeigt. Ein solcher Fluß ist durch eine verminderte Abscheidungsgeschwindigkeit unterhalb oder mit wachsender Ätzgeschwindigkeit oberhalb des Flusses f_0 gekennzeichnet.

Dies ist der Fluß, bei dem der durch Fließen und chemische Oberflächenpotentialdifferenzen vorangetriebene Transport abbricht.

Um höhere homogene Abscheidungsgeschwindigkeiten im erfindungsgemäßen PACVT-Verfahren zu erhalten, werden Wasserstoffreaktandrucke nahe 267 Pa (2 Torr) angewandt, was eine Größenordnung höher liegt, als bei früheren Plasmazerfallsverfahren. Bei diesen hohen Drucken wurde die Ionenenergie von 10-100 eV, die scheinbar für den Wechsel von der graphitischen zur diamantartigen Phase erforderlich ist, unter Erzeugung einer Leistungsdichte von mehr als 5 Watt/cm³ im Plasma unter Verwendung eines 13,56 MHz Hochfrequenzgenerators erhalten. Ein genügend niedriger Wasserstoffgasfluß in den Reaktor wurde angewendet, um die Abscheidung über das durch den Fluß vorangetriebene Abätzen, gemäß Linie c von Fig. 1, zu begünstigen.

Um bei diesen Drucken die vorstehend genannten hohen Ionenenergien zu erreichen, wird eine Reaktorkonstruktion mit folgenden Charakteristiken erforderlich: (a) eine geregelte festgelegte Plasmageometrie, so daß die Hochfrequenzleistungsdichte und somit die Ionenenergie sich nahezu linear mit der Leistung ändert und nicht mit Leistung abgesättigt wird; (b) eine Vorrichtung zum Einführen des Wasserstoffspeisegases in den Reaktor und eine Vorrichtung, um es und beliebige Transportreaktionsprodukte zu entfernen, ohne Charakteristik (a) zu beseitigen; und (c) daß die Vorrichtung (b) so angeordnet ist, um im wesentlichen einen gleichmäßigen Speisegasdruck im Reaktor sicherzustellen.

Es wurde gefunden, daß diese erforderlichen Charakteristiken durch den Plasmareaktor, gezeigt in der in Fig. 2 und 3 erläuterten Anlage, erreicht werden.

Fig. 2 und 3 zeigen eine beispielhafte Anlage, die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen PACVT-Verfahrens in geeigneter Weise verwendbar ist. Die Anlage 10 umfaßt eine geschlossene Beladungskammer 12, gebildet durch Außengehäuse 14 und Grundplatte 16. Außengehäuse 14 ist mit einer Zutrittsöffnung 15 zur Bereitstellung von Einlaß und Auslaß zur Kammer 12 versehen. Die Zutrittsöffnung kann mit einem

beliebigen entfernbar Deckel 18 abgedeckt werden, wie einer Schwenk- oder Klapptür. Kammer 12 ist geschlossen und Zutrittsöffnung 15 wird während des Verfahrens in einer geschlossenen Position bedeckt, so daß eine geeignete Konstantdruckkammer bereitgestellt wird. In Anlage 10 und in Kammer 12 ist der Plasmareaktor 30 angeordnet, in dem das erfindungsgemäße PACVT-Abscheidungsverfahren durchgeführt wird. Plasmareaktor 30 umfaßt einen unteren Reaktorteil 2 und einen oberen Reaktorteil 34, die jeweils genauer in Fig. 3 beschrieben sind. Beim Betrieb trennt sich der obere Reaktorteil 34 vom unteren Reaktorteil 32 bei der Trennlinie 39. Das Trennen oder Abheben des oberen Reaktorteils 34 kann zum Beispiel durch eine hydraulische Hebevorrichtung 36, die durch die Hebearme 38 betrieben wird, vollzogen werden.

Mit Hinweis auf Fig. 3 wird der Plasmareaktor 30 in größeren und vergrößerten Einzelheiten gezeigt. Der obere Teil 34 des Plasmareaktors 30 umfaßt eine äußere, vorzugsweise zylindrische axiale Reaktorseitenwand 40, vorzugsweise anodisiertes Aluminium, und einen oberen Deckel 42, vorzugsweise Plexiglasmaterial, montiert auf der axialen Schulter 44, gebildet in der Seitenwand 40. Das Abdichten des oberen Deckels 42 auf der oberen axialen Schulter 44 kann mit Hilfe eines axialen O-Rings 46 auf Schulter 44 erfolgen. In dem oberen Reaktorteil 34 wird eine poröse Graphit-oberelektrode 50 angeordnet, montiert am axialen Abstandshalter 52, der vorzugsweise aus Aluminium ist und wiederum am axialen Trägerelement 54 durch axiale O-Ringe 56 bzw. 58 in abgedichteter Anordnung miteinander montiert ist.

Oberelektrode 50, Abstandshalter 52 und Trägerelement 54 werden entfernt für das Einsetzen des umlaufenden Gasflußkontrollrings 100, des axialen Substrathalterings 60 und des oberen axialen Plasmaeinschlußrings 62, der axial zwischen der oberen Elektrode 50 und der Seitenwand 40 angeordnet ist und durch das untere axiale Schulterelement 41 von Seitenwand 40 getragen wird. Die innere Axialwand 62A des Plasmaeinschlußrings 62 stößt gegen die äußere Umfassung des Trägerelements 54, Abstandshalter 52 und obere poröse Elektrode 50, während die äußere axiale Wand 62B von Ring 62

an die innere Oberfläche 40A der Wand 40 stößt. In ähnlicher Weise stößt die innere axiale Wand 60A des Substrathalterings 60 gegen die äußere Einfassung der Elektrode 50 und die äußere Axialwand 60B des Ringes 60 stößt gegen die innere Oberfläche 40A der Wand 40. Der Plasmaeinschlußring 62, Substrathaltering 60 und der Gasflußkontrollring 100 sind aus chemisch inertem nichtleitendem Material, vorzugsweise Teflonelastomer, hergestellt. Diese Ringe erlauben die Aufrechterhaltung eines konstanten Plasmavolumens, das erforderlich ist, um die in dieser Erfindung angewendete bei hohen Betriebsdrücken erforderliche Ionenenergie zu erreichen. Der Plasmaeinschlußring 62 und Substrathaltering 60 sind mit Hilfe des axialen O-Rings 64 in abgedichteter Anordnung.

Durch Zutrittsöffnung 70 im oberen Deckel 42 verläuft eine Hochfrequenzleitung 72 von Hochfrequenzgenerator 74 (entfernt angeordnet) zur oberen Elektrode 50, um Hochfrequenzleistung bereitzustellen. Eine axiale Kammer 76 zwischen axialem Abstandhalter 52 und poröser Graphitelektrode 50 wird bereitgestellt, um durch die Speisegas-einlaßleitung 78 Wasserstoffspeisegas zu empfangen.

Ringförmig am Substrathaltering 60 und abwärts vorstehend von der unteren Oberfläche 61 davon angeordnet, ist eine Mehrzahl von federbelasteten Ausgleichsknöpfen 63, vorzugsweise aus Teflonelastomer, zum Aufrechterhalten eines konstanten Abstands zwischen den zwei Elektroden im Plasma-reaktor, vorzugsweise in einem Abstand von etwa 0,5 cm.

Die Regelung der Temperatur der porösen Graphitelektrode 50 geschieht durch Wasser, das durch die axiale Temperatursteuerungskammer 80, die zwischen Abstandshalter 52 und Trägerelement 54 angeordnet ist, zirkuliert. Wasser wird bereitgestellt und zurückgeführt aus der Temperaturkontrollkammer 80 durch den Wassereinlaß 82 und den Wasserauslaß 84.

Der untere Teil 32 des Plasmareaktors 30 wird von dessen unterer Seite durch die Grundplatte 16 (verbunden mit dem Untergrund) des äußeren Gehäuses 14 der Anlage 10 gebildet. Das untere zylindrische Elektrodenträgerelement 90 besitzt eine obere Trägerplatte 92, ein umlaufend abwärts

sich ausdehnendes Einfassungselement 94, und ein sich axial auswärts ausdehnendes Fußelement 96 am unteren Ende des Einfassungselements ruht auf Grundplatte 16 und der Elektrode 98. Untere Elektrode 98 ist vorzugsweise aus rostfreiem Stahl und besitzt etwa die gleiche Oberfläche wie die Oberelektrode 50. Die obere Trägerplatte 92 des Trägerelements 90 greift abdichtend in den Gasflußkontrollring 100 und Seitenwand 40 des oberen Reaktionsteils 34 durch inneren und äußeren axialen O-Ring 102 bzw. 104 ein.

Wie bereits ausgeführt, sind der obere Reaktorteil 34 und der untere Reaktorteil 32 bei der Trennlinie 39 getrennt. Das Verschließen von Wand 40 des Teil 34 zur Trägerplatte 92 des Teils 32 erfolgt mit Hilfe von axialem O-Ring 41, angeordnet auf der Trägerplatte 92.

Festgelegt durch untere Elektrode 98, obere Trägerplatte 92, Flußkontrollring 100, Einfassungselement 94 und Grundplatte 16, wird die Unterdruckkammer 112 für den nachstehend erörterten Zweck bereitgestellt.

Ein Abscheidungssubstrat 114 wird von Unterelektrode 98 getragen und liefert die Oberfläche, auf die der Film im erfindungsgemäßen Verfahren abgeschieden wird.

Der Gasflußkontrollring 100 ist mit einer größeren Anzahl enger aneinanderliegender Öffnungen 106 versehen, die zu einer mehrfachen Anzahl von ringförmig angeordneten Austrittsorten 108 führen durch Ring 100 und Trägerplatte 92, wodurch Reaktanten und etwas Reaktionsprodukt aus der Plasmakammer 120, die eine festgelegte Geometrie zwischen der oberen Graphitelektrode 50 und der unteren Elektrode 98 aufweist, austreten können und die Unterdruckkammer 112 erreicht. Die Größe der eng aneinander liegenden Öffnungen beträgt im allgemeinen etwa 0,2 mm, so daß es gestattet ist, das Wasserstoffgas und etwas Reaktionsprodukt aus der Plasmakammer in einer Weise zu entfernen, daß die Hochfrequenzleistungsdichte sich nahezu linear mit der Leistung ändert.

Die Grundplatte 16 ist mit einem Abgasaustritt 122 versehen, verbunden mit Leitung 124 zu einer Pumpe 126 zum Entfernen der Reaktanten und etwas Reaktionsprodukt. Leitung 124 ist mit einem geeigneten Absperrhahn 128 versehen.

Ein Kapazitätsmanometer 130 zur Beobachtung des Drucks in der Plasmareaktionskammer 120 während der Abscheidung wird bereitgestellt und zur Plasmareaktionskammer durch Leitung 132 mit dem darin befindlichen Absperrhahn 134 verbunden. Die Leitungen 132 und 124 sind durch Verbindungsleitung 136 verbunden mit einem Absperrhahn 138 darin und stellen eine By-pass-Anordnung zum Aufreinigen des Systems dar, nachdem die Abscheidung erfolgt ist.

Die Temperatur in der unteren Elektrode 98 wird mit Thermoelement 140, verbunden mit Thermoelementdraht 142 und verbunden mit einem Temperaturanzeigergerät (nicht gezeigt) beobachtet. Die Temperaturregelung der unteren Elektrode wird durch den Wassereinlaß der unteren Elektrode bewerkstelligt und Auslaßöffnung 144 bzw. 146, die erlauben, daß Wasser eintritt und die untere Elektroden-Wasserzirkulationskammer 148 verläßt.

Beim Betrieb, wenn der obere Reaktorteil 34 hydraulisch in abgedichteter Anordnung mit dem unteren Reaktionsteil 32 gebracht ist, gleichen die mit Springfedern versehenen Knöpfe 63, die im Substrathalterungsring 60 montiert sind, jegliche Unebenheiten des Abscheidungssubstrats 114 aus, so daß die obere poröse Elektrode 50 und Substrat 114 in die Lage gebracht werden, gleichmäßig voneinander Abstand zu halten.

Die Konstruktion dieser erfindungsgemäßen Vorrichtung beschränkt das Plasma auf ein vorgeschriebenes Volumen in der Plasmareaktionskammer 120, wenn die Hochfrequenzleistung erhöht wird und dadurch erlaubt sie, die erforderliche Leistung für das erfindungsgemäße PACVT-Abscheidungsverfahren zu erreichen.

Eine im erfindungsgemäßen Verfahren als poröse Graphitelektrode 50 verwendbare Graphitelektrode kann ein poröser Graphit mit einer Gasflußimpedanz in der Größenordnung von 10^{-2} sec/cc sein.

Die Druckdifferenz zwischen der porösen Graphitelektrode und der unteren Elektrode muß recht gering gehalten werden, d.h. der Druck in der Plasmareaktionskammer 120 sollte gleichmäßig und die Flußimpedanzen gleich und gering am

Einlaß und Auslaß zur Plasmareaktionskammer sein. Der Gasflußkontrollring 100 stellt diese Merkmale bereit, indem er zuläßt, daß das Abgas von Reaktanten und etwas Reaktionsprodukt aus den aneinander liegenden Schlitzen 106 in kontrollierter Weise austritt.

Tabelle I zeigt nachstehend eine Zusammenfassung der Bedingungen, bei denen diamantartige Kohlenstofffilme dieser Erfindung auf einem geeigneten Substrat abgeschieden wurden. Die abgeschiedene Filmdicke wurde mit einem Profilometer auf einer Stufe zwischen einer (maskierten) unbeschichteten Fläche und einer (unmaskierten) beschichteten Fläche des Substrats bestimmt. Der Vergleich der Versuche A, B, F und G in der Tabelle zeigt, daß das Verfahren qualitativ die Fließeigenschaft zeigt, die von einem chemischen Dampftransportverfahren mit einer negativen chemischen Potentialdifferenz zwischen Oberflächen erwartet wird. Auch aus den Versuchen A und B ist ersichtlich, daß die Ablagerungsgeschwindigkeit sich erhöht, wenn die obere Graphitelektrode heißer wird und sich absenkt, wenn sie kühler wird, was vermuten läßt, daß die Transportreaktion endoenergetisch ist.

Die Filme wurden unter Verwendung eines Reaktionsgases (Wasserstoff) beim Druck von 267 Pa (2 Torr) abgeschieden. Bei diesem höheren Druck wurden die Ionenenergien von 10-100 eV, die erforderlich sind, um von der graphitischen zur diamantartigen Phase zu gelangen, durch Herstellung von einer Leistungsdichte von 5 bis 10 W/cm² im Plasma eines 13,56 MHz Hochfrequenzgenerators erhalten. In diesen Versuchen wurden die zwei Elektroden mit einem Abstandshalter von etwa 0,5 cm getrennt.

Tabelle I. Abscheidungsparameter und Ergebnisse

Hochfrequenzleistung = 200 W Druck = 267 Pa (2 Torr) von H₂

Versuch	Fluß (sccm)	Temperatur (°C)		Zeit (min)	Dicke (1Å=10 ⁻¹ nm)
		Graphit	Substrat		
A	6	60	20	20	2,1 kÅ
B	6	0	60	20	800 Å
C	6	60	20	20	2,3 kÅ
D	6	60	20	40	4,0 kÅ
E	6	60	20	40	4,1 kÅ
F	12	60	20	20	1,5 kÅ
G	20	60	20	20	1,3 kÅ

Die gerade beschriebenen und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten diamantartigen Kohlenstofffilme zeigen gut definierte und durchgehend reproduzierbare Eigenschaften und Charakteristiken auf.

Zum Beispiel zeigt Fig. 4 die optische Durchlässigkeit der Filme, erhalten auf einem KBr-Substrat, dessen intrinsische Transparenz auch in Fig. 4 gezeigt wird. Die Filme mit einer Dicke von etwa 1/2 µm zeigen eine hohe Transparenz im UV-Wellenbereich. Die Filme weisen eine Transparenz von mehr als 50 % für Wellenlängen von etwa 200 nm und mehr als 90 % oberhalb etwa 400 nm auf. Die Filme weisen auch einen hohen Brechungsindex von etwa 2 bei 850 nm auf. Der Brechungsindex dieser Filme wurde auf einem Siliciumsubstrat durch Beobachten des ersten 1/4-Wellenreflektionsminimums bewertet (Antireflektionsdicke gefunden bei einer Wellenlänge von 850 nm).

Der Brechungsindex des Films wird durch $n_f = [(n_o)(n_s)(1-r)/(1+r)]^{1/2}$ gegeben, wobei n_o der Brechungsindex der Luft ist, n_s der Brechungsindex des Substrats ist und r die Amplitudenreflektion bei einer bestimmten Wellenlänge.

länge. Bei einer 1/4-Wellenlänge Antireflection, bei der $r \rightarrow 0$ und da n_0 etwa 1 ist, ist der Filmindex bei der Wellenlänge durch $n_f = n_s / 2$ gegeben. Der Brechungsindex des Siliciumsubstrats bei 850 nm liegt zwischen 3,6 und 4,3, gegeben als DLC-Filmindex zwischen 1,9 und 2,1. Für eine 1/4-Wellenfilmdicke ist $t = 0,85 / 2n_f = 0,21 \mu\text{m}$, was übereinstimmt mit dem, was erhalten wurde mit einem Profilometer bei einem Maskenherstellungsschritt.

Die Filme überstanden alle Versuche beim Entfernen vom KBr, Saphir- und Siliciumsubstraten durch einen Scotch brand "adhesive tape"-Test. Ihre Härte wurde als 8-9 Mohsche Härte (etwa von Saphir) im Vergleich zur Tiefe der Kratzer im Material bekannter Härte bestimmt. Ihre chemische Inertheit zu hochreaktiven Chemikalien wurde durch lange Einwirkung verschiedener organischer Lösungsmittel, konzentrierter HNO_3 , heißer KOH-Lösung und HF-Lösung (BOE) gezeigt. Eine Auger-Analyse zeigte, daß die Filmzusammensetzung vorwiegend Kohlenstoff ist. Die Durchschlagfestigkeit dieser Filme wurde durch Anwendung von Feldern zwischen 0,25 und 2,5 MV/cm bewertet. Unterhalb des geringeren Felds dieser Filme zeigte sich eine asymptotische Widerstandsfähigkeit von etwa $5 \times 10^{11} \text{ ohm-cm}$, die sich abschwächte zu etwa $7 \times 10^{10} \text{ ohm-cm}$ bei dem höheren Feld und keine Anzeichen für einen elektrischen Durchschlag zeigte.

EP-Anmeldung Nr. 87 104 037.4

Anmelder: THE PERKIN ELMER CORPORATION

Patentansprüche

1. Plasmaunterstütztes chemisches Dampftransportverfahren für die Abscheidung eines diamantartigen Kohlenstofffilms auf einem Substrat in einer Plasmareaktionskammer, das die Verwendung von Wasserstoffgas als Verfahrensgas und die Einführung des Wasserstoffgases in eine Plasmareaktionskammer durch eine poröse Graphitelektrode auf eine solche Art, daß Ionenenergien von 10-100 eV erreicht werden, umfaßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Plasmareaktionskammer eine definierte Plasmageometrie besitzt, so daß die Energiedichte in dem Plasma nahezu linear mit der zugeführten Energie variiert und die Plasmareaktionskammer einen im wesentlichen gleichmäßigen Gasdruck in dem Reaktor aufrechterhält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, worin die Energiedichte in dem Plasma mehr als 5 W/cm^3 und der Gasdruck etwa 267 Pa (2 Torr) beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Wasserstoffgas durch eine poröse Graphitelektrode mit einer Gasflußimpedanz in der Größenordnung von etwa 10^{-2} s/ml eingeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das flüchtige Kohlenwasserstoff-Reaktionsprodukt, das durch die Reaktion des Wasserstoffs mit Kohlenstoff an der Elektrodenoberfläche gebildet wird, zu einem Substrat, das

auf einer zweiten Elektrode angeordnet ist, transportiert wird und ein diamantartiger Kohlenstofffilm auf dem Substrat aus dem flüchtigen Kohlenwasserstoffprodukt in einer heterogenen chemischen Gegenreaktion abgeschieden wird.

6. Diamantartiger Kohlenstofffilm mit den folgenden Eigenschaften:

- (a) einer Transparenz von mehr als 50 % für Wellenlängen oberhalb von etwa 200 nm und mehr als 90 % oberhalb etwa 400 nm für Filme einer Dicke von etwa $1/2 \mu\text{m}$,
- (b) einem Brechungsindex von etwa 2 bei 850 nm,
- (c) einer Härte, die etwa der von Saphir entspricht,
- (d) einer chemischen Inertheit gegenüber konzentrierter HNO_3 , heißer KOH-Lösung und HF-Lösung und
- (e) einem Widerstand von etwa 10^{11} Ohm/cm .

1/4

Fig. 1

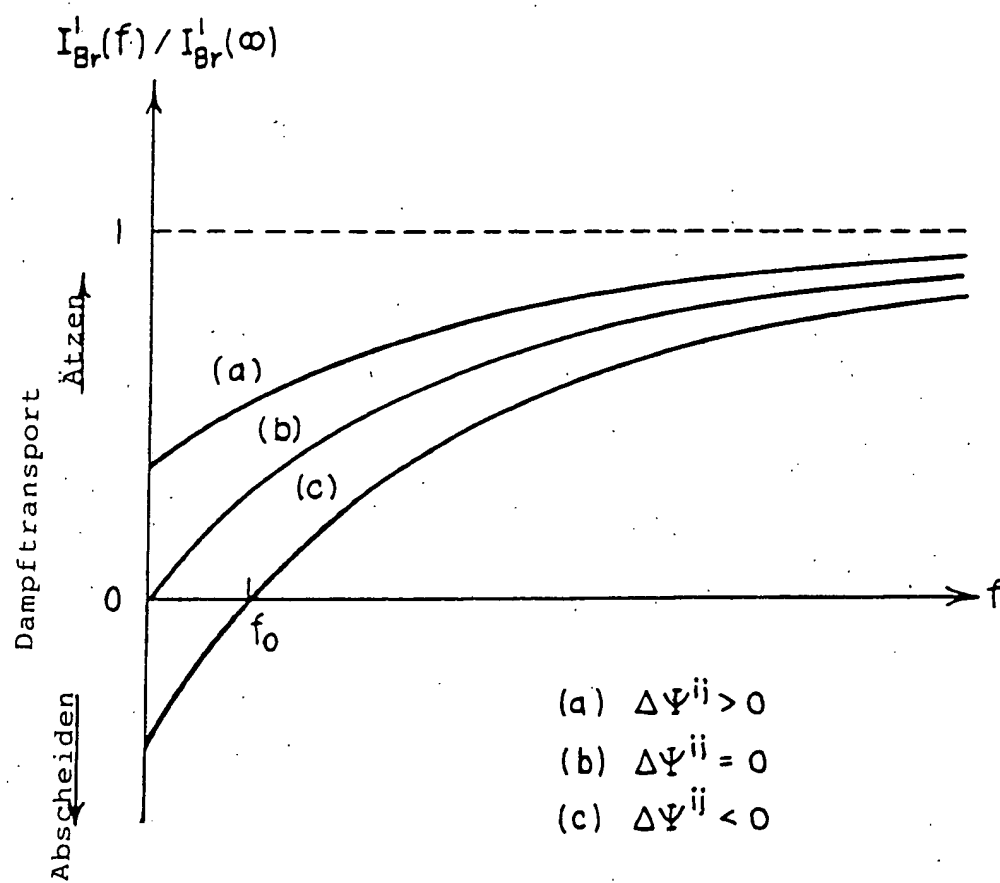


Fig. 2

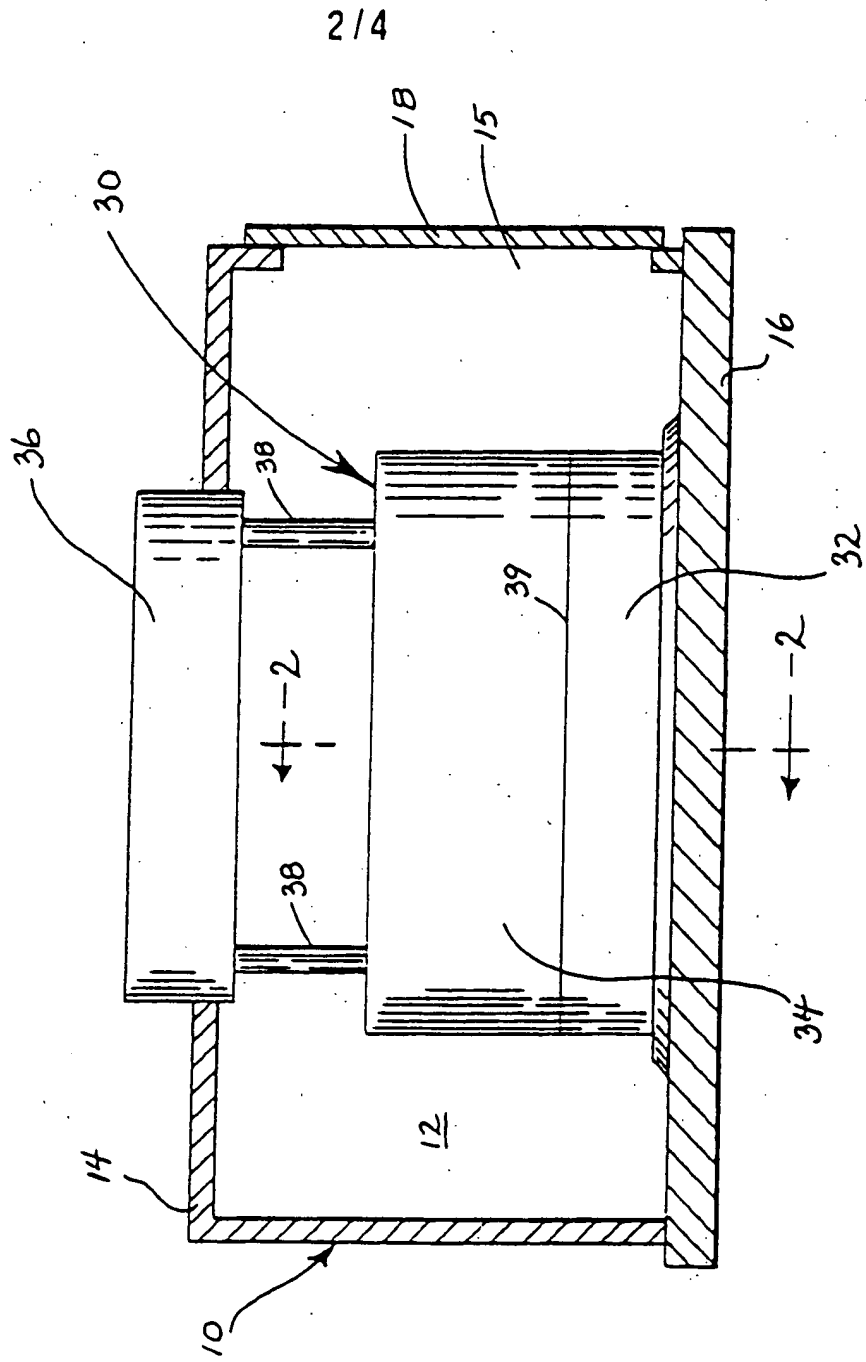


Fig. 3

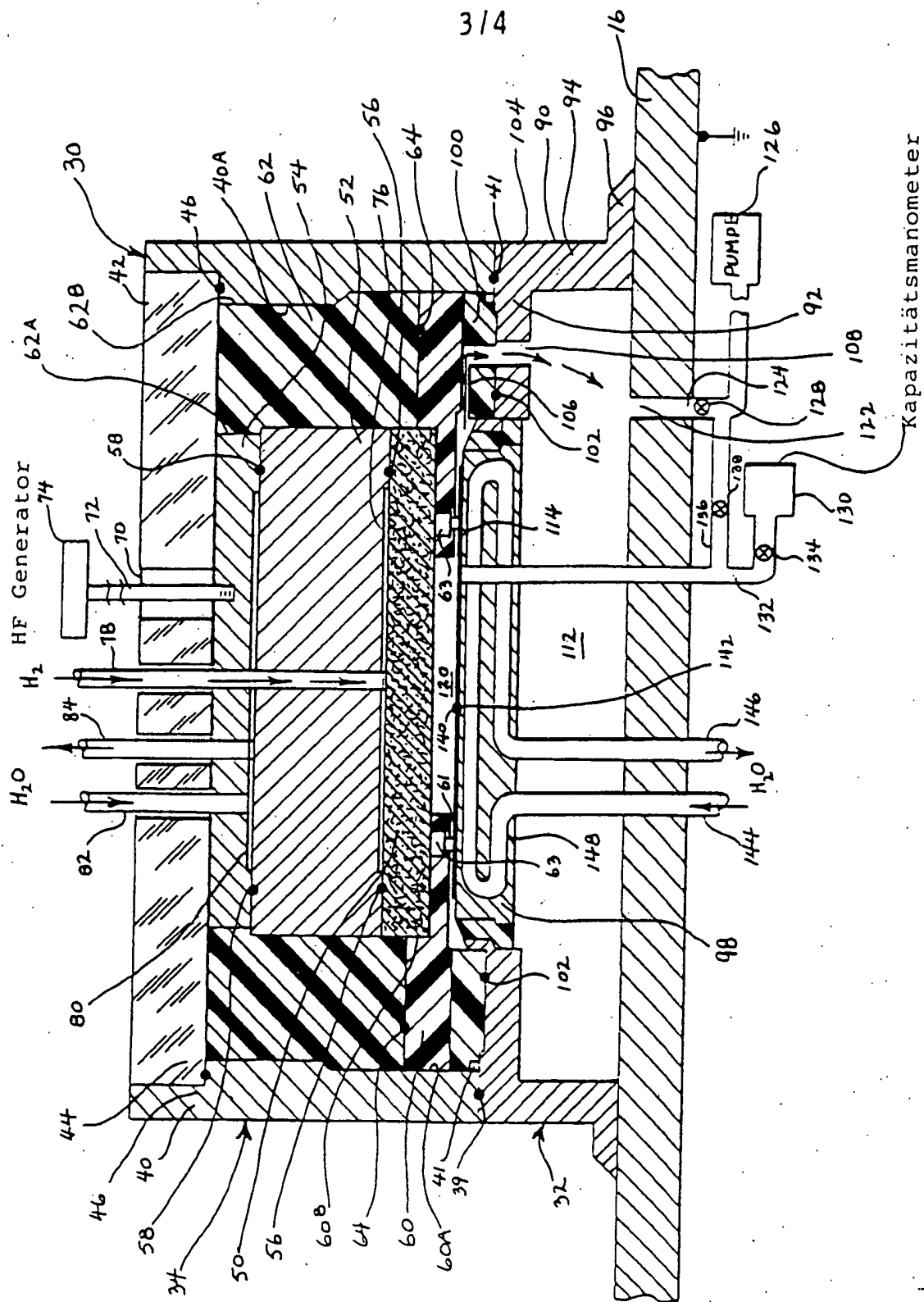
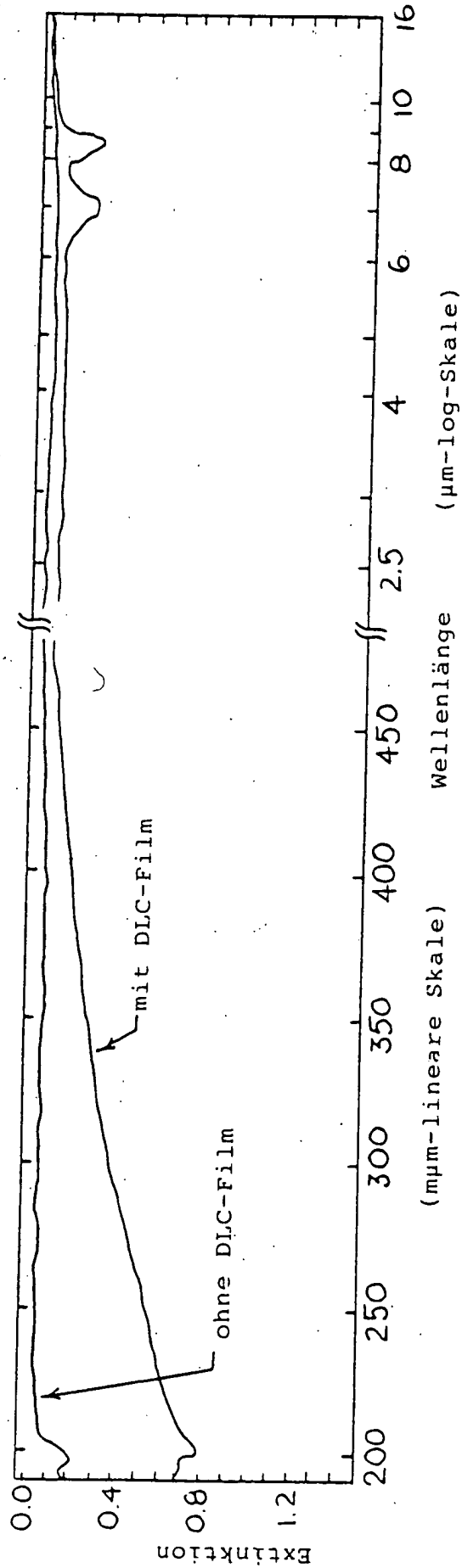


Fig. 4 Optisches Absorptionsspektrum eines KBr-Substrats mit und ohne diamantartige Kohlenstofffilme (DLC) zwischen 200 nm und 16 μm .



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.